

Published: July 4, 2001

(54) MICROPOROUS SOLID ELECTROLYTES AND METHODS FOR PREPARING THEM

Abstract

The present invention relates to the lithium secondary battery which the solid electrolyte had, and the manufacturing method and that solid electrolyte of that solid electrolyte are used for an electrolyte the conductivity which smoothly makes inhaled to the transmitted film adding the inorganic absorbent in manufacture and giving a porosity and is excellent about the lithium ion. The absorbent uses the inorganic material in which the particle size is $40\mu\text{m}$ or less. The polymer binder uses against the liquid electrolyte that the solubility is little. And the transmitted porous structure of the film introduces with the wet coagulation method. In the room temperature, the solid electrolyte of the present invention has the ion conductance of about $3 \times 10^{-3} \text{ S / cm}$ through the White heat. In addition, the reactivity about the lithium metal is less. And it is not affected by the humidity and temperature in the process of manufacturing the film which is transmitted because of adding before the battery package after assembling the liquid electrolyte disassembled with the moisture with an electrode to a lamination or a pressing etc. Moreover, the thermal wake, and the electrochemical stability are excellent. A low reduction of the discharge capacity is required in the rechargeable procedure of being repetitive. Therefore, it is suitable because of using as the electrolyte of the lithium secondary battery.

특 2001-0055897

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
H01N 10/40

(11) 공개번호 특2001-0055897
(43) 공개일자 2001년07월04일

(21) 출원번호	10-1999-0057226
(22) 출원일자	1999년12월13일
(71) 출원인	주식회사 파인셀 이 병 길 경기도 성남시 중원구 상대원1동 517-13 중앙인더스피마 공장동 405호장동 훈 경기 성남시 분당구 마담동 334 장미현대아파트 810-1104 김사훈 경기 고양시 일산구 주엽1동 46 강선마을아파트 405-1603 김한준 서울 은평구 응암2동 231-25 장동훈 경기 성남시 분당구 마담동 334 장미현대아파트 810-1104 김사훈 경기 고양시 일산구 주엽1동 46 강선마을아파트 405-1603 김한준 서울 은평구 응암2동 231-25
(72) 발명자	장동훈 경기 성남시 분당구 마담동 334 장미현대아파트 810-1104 김사훈 경기 고양시 일산구 주엽1동 46 강선마을아파트 405-1603 김한준 서울 은평구 응암2동 231-25
(74) 대리인	손창규

심사청구 : 없음

(54) 미세 다공성 고체 전해질 및 그의 제조방법

요약

본 발명은 제조시에 무기물 흡수제를 첨가하고 다공도를 부여한 전해질 막에 액체성분과 리튬염이 원활히 흡입될 수 있게 하며 리튬이온에 대해 우수한 전도성을 갖는 고체 전해질, 그러한 고체 전해질의 제조 방법 및 그러한 고체 전해질을 전해질로 사용하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 흡수제는 입자 크기가 40 μ m 이하인 무기물을 사용하고, 고분자 결합제는 액체 전해질에 대해 용해도가 작은 것을 사용하며, 전해질 막의 다공성 구조는 습식법에 의해 도입한다. 본 발명의 고체 전해질은 상온에서 약 1 내지 3 $\times 10^{-4}$ S/cm 정도의 이온 전도도를 가질 뿐만 아니라, 리튬 금속에 대한 반응성이 적으며, 수분에 의해 분해되는 액체 전해질을 전극과 함께 라미네이션 또는 프레스 등으로 조립한 후 전지 포장 적전에 첨가하기 때문에 전해질 막을 제조하는 과정에서 습도와 온도에 영향을 받지 않는다. 또한, 열적, 기계적, 전기화학적 안정성이 우수하고, 반복적인 충방전 과정에서 방전용량의 감소가 적으므로, 리튬 이차전지의 전해질로 사용하기에 적합하다.

도표도

도2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 고체 전해질의 전기화학적 안정성을 측정하기 위하여 선형전위주사법에 따른 실험 결과를 도시한 도면이고,

도 2는 본 발명의 고체 전해질을 사용한 전지의 충방전 실험에 따른 방전 용량의 변화를 도시한 도면이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 이차전지(secondary cell)에 사용하는 전해질 막(electrolyte film)에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 흡수제를 함유하고 미세 다공성 구조를 갖는 본 발명의 전해질 막에 액체성분과 리튬염(통틀 합쳐서 이하 '액체 전해질'이라 칭함)을 도입하여 이차전지의 충전전 과정에서 양극과 음극사이를 움직이는 이온의 이동경로를 제공하게 된다.

전지는 양극과 음극 그리고 전해질이라는 세 가지 기본적인 구성요소를 가지고 있으며, 상기한 음극의 재료로는 리튬 금속이나 리튬 이온이 층간삽입(intercalation)될 수 있는 화합물일 경우가 많고, 바람직하게는 탄소재료나 고분자 재료를 사용할 수 있다. 양극의 재료로는 리튬이온의 층간삽입이 가능한 재료가 대부분이며, 바람직하게는 리튬코발트산화물(Li CoO₂), 리튬니켈산화물(Li NiO₂), 리튬니켈코발트산화물(Li Ni Co O₂), 스피넬형 리튬망간산화물(Li₂Mn₂O₄), 이산화망간(MnO₂) 등과 같은 산화물 또는 고분자 재료를 사용할 수 있다. 상기한 전해질 막에 액체 전해질을 도입하면 이온 전도성 매트릭스(matrix)를 구성할 수 있다.

고분자 전해질을 사용하는 전지는 액체 전해질을 사용하는 전지에 비해 누액의 위험이 적고 전기 화학적인 안정성이 뛰어나므로, 다양한 형태의 조립이 가능하며, 제조 공정의 자동화가 용이하다는 등의 장점을 가진다.

따라서, 폴리옥시에틸렌(polyoxyethylene)과 같이 고분자가 금속이온과 전기적 상호작용이 가능한 극성 이종 원소를 포함하는 경우 금속이온 전도성을 가질 수 있다는 사실이 발견된 이래로 이온 전도성 고분자, 즉 고분자 전해질에 대한 연구는 활발히 진행되어 왔다. 그러나, 폴리옥시에틸렌과 같은 순수 고분자(pure polymer)만으로는 이온전도도가 상온에서 10⁻⁵ S/cm 정도로 매우 낮기 때문에, 전지에 적용 가능한 10⁻¹ S/cm 수준의 전도도를 보이기 위해서는 100°C 정도의 온도에 도달해야 한다는 문제점을 안고 있으므로, 고분자 전해질 연구의 주된 흐름은 전도도를 개선시키고자 하는 것이었다.

고분자 전해질에서의 이온의 전도는 고분자 사슬의 움직임을 필요로 한다는 사실이 밝혀짐에 따라, 이온의 전도도를 향상시키고자 하는 시도는 고분자 사슬의 유연성을 증가시키는 방향으로 진행되어 왔다. 블론스키(Blonsky) 등은 포스파젠(phosphazene) 결합을 고분자의 주쇄에 도입하여 10⁻² S/cm의 향상된 전도도를 갖는 전해질을 제작한 바 있으나(J. Am. Chem. Soc., 106, 6854 (1984)), 상기 전해질은 전도도와 기계적 강도면에서 미흡하였다.

이밖에도, 고분자의 결정성을 낮추기 위하여 고분자의 구조를 변형시키거나 무기물질을 첨가하는 등 다양한 시도가 이루어져 왔지만, 고분자와 금속염만으로 이루어진 (액체 전해질을 포함하지 않는) 순수 고분자 전해질은 충분한 전도도를 보이지 못하고 있는 실정이다.

이에 반해, 미국특허 제 5,219,679호의 젤 형태(gel-type)의 전해질은 고분자 골격 내에 액체 전해질이 함유되어 있는 것으로서, 기계적인 물성면에서 고분자의 특성을 보이면서도 액체 전해질에 가까운 전도도를 가져 전지로의 실용 가능성을 제시하고 있다. 즉, 액체 전해질을 첨가하는 활성화(activation) 과정이 별도로 있는 것이 아니고, 고분자 전해질을 제조하는 과정에 이미 액체 전해질의 일정부분이 함유되어 있는 상태이다(고분자 용액과 액체 전해질의 혼합물을 캐스팅한다). 그러나, 상기 미국특허 제 5,219,679호의 전해질은 리튬 금속에 대해 반응성이 있는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)과 같은 고분자를 포함하고 있어서, 전지의 저장 및 사용기간 동안 전해질과 리튬 전극 사이에 반응 생성물이 축적되고, 그 결과 계면 저항이 지속적으로 증가하게 된다는 문제점을 가지고 있다.

한편, 스크로사티(Scrosati) 등은 리튬 금속과의 반응성이 적은 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethylmethacrylate)를 사용하여 젤 형태의 고분자 전해질을 제조하였다(Electrochim. Acta, 140, 991 (1995)). 고분자 성분으로서 폴리메틸메타아크릴레이트를 사용하는 이 전해질은 리튬 표면과의 반응성이 적어서, 보관 중 전극 표면에서의 저항증가 현상이 미미하다는 장점을 가지나 기계적 강도면에서 취약성을 보여 필름을 형성할 정도의 강도를 얻기 위해서는 고분자의 함량을 증가시켜야 하고, 이 과정에서 전도도가 10⁻⁴ S/cm 이하로 떨어지게 된다는 문제점을 가지고 있다. 또한, 젤 형태의 전해질은 액체성분을 다량 함유하고 있어서 전해질의 표면에서 일어나는 액체성분의 기화를 피할 수 없으므로, 저장 기간동안 액체성분의 손실로 인한 조성의 변화 및 그에 따른 전도도의 감소가 우려될 뿐만 아니라, 액체 전해질에 포함된 리튬염이 공기중의 수분과 반응하여 분해되기 때문에 수분을 극도로 제거한 제습 분위기가 필요하다라는 단점이 있다.

미국특허 제 5,296,318호, 미국특허 제 5,418,091호 등에는 상기한 문제점들을 보완하고자 혼성(hybrid) 고분자 전해질 시스템을 제공하고 있다. 혼성 고분자 전해질은 젤 타입 고분자 전해질이 갖는 장점(액체 전해질을 다량 함유하여 리튬이온의 전도가 액상을 통해 진행되므로 액체 전해질과 유사한 전도도를 갖는 것)을 그대로 살리면서 수분의 영향을 민감히 받는 액체 전해질을 전지의 포장 직전에 첨가함으로써 전해질 제조 공정에서 수분의 영향을 최소화 할 수 있었다. 그러나, 전해질 막을 제조한 후에 액체 전해질을 첨가하기 때문에 전해질 막 내에는 액체 성분을 흡입할 수 있는 자리(site)나 액체 성분이 전해질 막 내로 침투할 수 있는 원동력(driving force)이 필요하다. 이를 위해 전해질 막을 제조하는 단계에서 가소제로 디부틸프탈레이트(dibutyl phthalate)를 첨가하고 전지 조립이 끝난 후 알코올 또는 에테르 같은 유기용매로 가소제를 추출하여 액체 성분이 흡입될 수 있는 자리를 만들었다. 그러나, 디부틸프탈레이트를 추출하는 과정이 화학적인 방법을 이용하기 때문에, 재연성이 적고 전지 수율이 저하되며 대량생산을 위한 자동화가 어렵다는 치명적인 단점을 가지게 되었다.

따라서, 본 발명자들은 한국특허출원 제98-57030호에서 액체 전해질을 흡수할 수 있는 흡수제(adsorbent)를 고분자 매트릭스 내에 첨가하여 전해질 막을 구성하고, 액체 전해질은 전지 조립이 끝난 후 활성화(activation) 과정에서 도입하여, 상기 종래 기술의 문제점을 해결하고자 하였다.

상기 고체 전해질의 전해질 막은 건조된 상태에서 흡수제와 고분자 결합체로 구성되어 있는 바, 고분자 결합체는 다소 밀한(dense) 구조를 가지고 있으므로, 액체 전해질의 흡수도를 향상시켜 더욱 우수한 리튬 이온 전도도를 부여하기 위하여, 본 발명자들은 한국특허출원 제 98-57031호에서 전해질 막의 구

조를 다공성 구조로 제조하여 이온 전도도의 향상을 기하였다. 이러한 발명에 의해 고체 전해질의 이온 전도도가 향상될 경우, 이를 이용한 전지의 고율(high rate) 충방전 성능이 우수해지는 장점을 얻을 수 있다.

그러나, 한 걸음 더 나아가, 반복되는 충방전 과정에서 보다 우수한 특성을 발휘할 수 있는 전지 개발의 필요성이 대두되고 있으므로, 전해질 막에 함유하는 흡수제를 중 전지의 구성시에 보다 우수한 물성을 발휘하는 흡수제의 개발과 보다 효율적이고 우수한 다공성 부여 방법의 개발이 절실히 요청되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 이러한 요구에 부응하기 위하여, 본 발명은 액체 전해질을 흡수할 수 있는 흡수제를 중에서 기계적, 열적, 전기화학적 안정성이 우수하여 전지의 제조시에 월등한 물성을 발휘하는 흡수제를 함유한 다공성 고체 전해질을 개발하고자 하는 것이다.

또한, 액체 전해질의 흡수를 용이하게 하여 고체 전해질의 리튬 이온 전도도를 향상시킬 수 있도록, 보다 효율적인 제조방법에 의해 고체 전해질에 다공성 구조를 부여하여 우수한 특성을 발휘하는 이차 전지를 제조하고자 하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 고체 전해질은 무기를 흡수제를 함유하고 있고 미세 다공성 구조로 되어 있는 전해질 막과 이온 전도성 액체 전해질을 포함한다.

본 명세서에서 전해질 막이란 건조상태이고 액체 전해질을 포함하고 있지 않은 상태의 전해질 막을 의미하며, 고체 전해질이란 상기 전해질 막에 액체 전해질을 포함시켜 이온 전도성을 갖도록 한 것을 의미한다. 액체 전해질을 포함하고 있으므로 완전한 고체 상태는 아니지만, 기본 골격이 고체 상태의 전해질 막으로부터 출발하였으며, 또한, 액체 전해질과 구별되는 개념으로 지칭하기 위하여 고체 전해질이라고 부르고자 한다. 또한, 상기 흡수제라고 하는 것은, 액체 전해질을 흡수할 수 있는 물질이거나, 또는, 고체 전해질의 액체 전해질에 대한 흡수력을 향상시킬 수 있는 물질을 의미한다.

상기 전해질 막은 바람직하게는, 상전환법(phase inversion method)을 이용하여 제조할 수 있는 바, 그러한 예로는 습식법과 건식법이 있다. 습식법(wet process)은 흡수제와 고분자 결합제의 혼합물을 고분자 결합제의 용매(solvent)에 용해시킨 후, 이를 막의 형태로 캐스팅한 뒤, 상기 용매를 고분자 결합제의 비용매(non-solvent)로 교환한 뒤 건조하여 제조하는 방법이다. 반면에, 건식법(dry process)은 흡수제와 고분자 결합제의 혼합물에 고분자 결합제를 녹이는 용매와 고분자 결합제를 녹이지 않는 비용매, 기공 형성제(pore former), 적습제(wetting agent)를 혼합하여 막의 형태로 캐스팅한 뒤 완전 건조하여 제조하는 방법이다.

이렇게 제조된 다공성 전해질 막에 이온전도성 액체 전해질을 흡수시키는 활성화 과정을 거쳐 이차전지용 고체 전해질이 만들어질 수 있다.

따라서, 본 발명의 고체 전해질은, 액체 전해질을 흡수하거나 또는 흡수력을 향상시킬 수 있는 흡수제를 전해질 막 내에 도입하고 전해질 막 매트릭스를 다공성 구조로 만든 다음 액체 전해질을 주입하여 만들 수 있다. 이렇게 제조된 고체 전해질의 리튬 이온 전도도는 상온에서 1 내지 3×10^{-3} S/cm 정도가 된다.

액체 전해질을 흡수하거나 또는 흡수력을 향상시킬 수 있는 흡수제로는 다공성의 고분자나 무기물들을 사용할 수 있다.

상기 다공성 고분자 흡수제로는 측쇄에 벌키(bulky)한 관능기가 도입된 그물형 고분자나 제조공정의 변수를 조절하여 다공성이 도입된 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리우레탄(polyurethane) 등이 있으며, 천연고분자인 목질분, 펄프(pulp), 셀룰로즈(cellulose)와 코르크(cork) 등도 사용될 수 있다.

상기 무기를 흡수제로는 광물 입자, 합성 산화물 입자 및 메조포러스 분자체(mesoporous molecular sieve)로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 두 종류 이상의 입자가 사용될 수 있다. 광물 입자의 바람직한 예로는 점토(clay), 파라고나이트(paragonite), 몬트모리로나이트(montmorillonite), 운모(mica) 등과 같이 필로실리케이트(phylosilicates) 구조를 갖는 광물 입자를 들 수 있고, 상기 합성 산화물 입자의 바람직한 예로는 제올라이트(zeolite), 다공성 실리카(silica), 다공성 알루미나(alumina) 등을 들 수 있으며, 상기 메조포러스 분자체의 바람직한 예로는 실리카 등의 산화물 재질로 2 내지 30nm의 기공 직경(pore diameter)을 갖는 것을 들 수 있다. 상기 광물 입자, 합성 산화물 입자 및 메조포러스 분자체는 상기 예로서 설명된 종류들이 둘 이상 사용된 혼합물의 형태일 수도 있다.

상기 다공성 고분자와 같은 유기물 흡수제는 무기물 흡수제에 비하여 기계적, 열적, 전기화학적 안정성이 떨어지므로, 유기물 흡수제를 사용한 이차전지는 무기물 흡수제를 사용한 이차전지에 비해 전지의 특성이 떨어진다는 사실이 본 발명자에 의해 확인되었다.

즉, 전지를 조립함에 있어서 프레싱이나 라미네이팅 방법 등으로 양극 및 음극과 조립할 때, 상기 유기물 흡수제는 전해질 막 또는 극판의 고분자 결합제와 기계적, 열적 거동이 서로 상이하여, 전지의 반복되는 충방전과정에서 무기물 흡수제를 사용하는 경우보다 방전용량의 감소가 크게 나타남이 확인되었다. 예를 들어, 용점이 낮거나 기계적 강도가 떨어지는 고분자와 같은 유기물로 만들어진 흡수제는 프레싱이나 라미네이팅 과정에서 흡수력을 상실할 수 있다. 다시 말하면, 고분자와 같은 유기물 흡수제를 사용할 경우에는 전해질 막 또는 고체 전해질 자체로서는 좋은 성능을 보일지라도, 프레싱 또는 라미네이팅 방법 등으로 전지를 조립하는 경우에는 본래의 성능을 그대로 유지하기 어려울 수 있다.

이와 아울러, 앞서 설명한 바와 같이, 일반적인 고분자 전해질에서는 이온의 전도가 고분자 사슬의 움직임에 의해 직접적으로 영향받기 때문에 이온 전도도에 미치는 온도의 영향이 매우 크게 나타나게 된다. 특히, 저온에서 고분자 사슬의 움직임이 둔화되어 이온 전도도가 큰 폭으로 감소하기 때문에 전지의 성능이 매우 나빠지게 된다. 그러나, 본 발명에서와 같이 흡수제를 사용하는 경우에는 이온 전도성이 향상되며, 더욱이 온도의 영향을 덜 받는 무기물 흡수제를 다량 사용하게 되면, 일반적인 고분자 전해질의 특성과는 달리 온도의 영향을 적게 받을 수 있다. 또한, 전해질 내에 무기물이 다량 함유됨으로, 고분자 등의 유기물이 과량으로 함유된 전해질에 비하여 발화 또는 폭발 등에 대한 저항력이 향상된다는 장점도 얻을 수 있다.

따라서, 이차전지의 전해질 막을 구성함에 있어서 무기물 흡수제를 사용하는 것이 유기물 흡수제를 사용하는 것보다 바람직함을 확인할 수 있었다.

무기물 흡수제의 첨가량은 액체 전해질을 포함하지 않는 건조상태 전해질 막의 중량을 기준으로 30 내지 95 중량%이고 더욱 바람직하게는 50 내지 90 중량%이다. 첨가량이 95 중량% 이상이면, 형성된 전해질 막의 기계적 강도가 저하되고, 30 중량% 이하이면, 액체 전해질을 흡수하는 능력이 저하되는 문제가 발생한다.

무기물 흡수제는 형성되는 전해질 막의 기계적 강도와 균일성을 저하시키지 않기 위해서, 앞서의 설명과 같이, 입자크기가 40 μ m 이하인 것이 바람직하고 특히 20 μ m인 것이 더욱 바람직하다.

고분자 결합제로는 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride), 비닐리덴플로라이드와 헥사플로로필렌(hexafluoropropylene)의 공중합체, 비닐리덴플로라이드와 무수말레이산(maleic anhydride)의 공중합체, 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리메타아크릴레이트(polymethacrylate), 셀룰로즈 트리아세테이트(cellulose triacetate), 폴리우레탄, 폴리술폰(polysulfone), 폴리에테르(polyether), 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀(polyolefine), 폴리메틸렌옥사이드, 폴리이소부틸렌(polyisobutylene), 폴리부틸디엔(polybutyldiene), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리이미드(polyimide), 폴리비닐포름알(polyvinyl formal), 아크릴로니트릴부틸디엔 고무(acrylonitrilebutyldiene rubber), 에틸렌프로필렌디엔 단량체(ethylene-propylene-diene-monomer), 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트(tetra(ethylene glycol) diacrylate), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane), 폴리카보네이트 및 실리콘 고분자(polysilicone)로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물 또는 이들의 공중합체가 바람직하다.

본 발명은 고체 전해질의 매트릭스로 사용되는 전해질 막을 다공성 구조로 제조함으로써, 액체 전해질의 이동이 용이해져 동일한 흡수제의 함량으로도 고체 전해질의 리튬 이온 전도도를 향상시켰다. 이러한 다공성 구조의 제조 방법으로는, 앞서의 설명과 같이, 전해질 막을 캐스팅한 후 비용매와 반응시킴으로써 고분자 매트릭스를 미세다공화시키는 습식법과, 다공성 도입을 위한 비용매, 기공형성제 등을 포함한 상태로 캐스팅하여 전해질 막을 제조하는 건식법을 들 수 있다.

고분자 결합제의 용매로는 N-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide), 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran), 아세토니트릴(acetonitrile), 시클로헥산온(cyclohexanone), 클로로포름(chloroform), 디클로로메탄(dichloromethane), 헥사메틸포스포아마이드(hexamethylphosphoramide), 디메틸술폭시드(dimethylsulfoxide), 아세톤(acetone) 및 디옥센(dioxane)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 바람직하다.

고분자 결합제의 비용매로는 물, 에탄올(ethanol), 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 글리세롤(glycerol), 아세톤, 디클로로메탄, 에틸아세테이트(ethylacetate), 부탄올(butanol), 펜탄올(pentanol), 헥산올(hexanol) 및 에테르(ether)로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 바람직하다.

기공 형성제로는 2-프로판올(2-propanol), 레조르시놀(resorcinol), 트리플로로에탄올(trifluoroethanol), 시클로헥산올(cyclohexanol), 헥사플로로이소프로판올(hexafluoroisopropanol), 메탄올, 및 말레이산(maleic acid)과 헥사플로로아세톤(hexafluoroacetone)과의 반응으로 얻어진 헤미아세탈(hemiacetal)로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 바람직하다.

적심제로는 비이온성 계면활성제가 바람직하는데 Triton X-100(Aldrich 사), Igepal DM-710(GAF Co.) 등이 더욱 바람직하다.

흡수제를 포함하고 있는 다공성 전해질 막에 흡수시킬 액체 전해질은 유기용매에 리튬염을 용해시켜 제조한다. 본 명세서에서는 액체 전해질을 다공성 전해질 막에 흡수시키는 것을 활성화로 정의하고 있다.

유기용매는 전해질의 극성을 높여 이온의 해리도를 향상시키며, 이온 주변의 극부적인 정도를 낮춤으로써 이온의 전도를 용이하게 하기 위하여, 극성이 크고 리튬금속에 대한 반응성이 없는 것이 바람직하다. 유기용매의 예로는 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate), 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate), 감마-부티로락톤(γ-butyrolactone), 디메틸술폭시드(dimethylsulfoxide), 1,3-디옥센(1,3-dioxane), 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran), 2-메틸테트라하이드로푸란(2-methyltetrahydrofuran), 술포란(sulfolane), N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디글림(diglyme), 트리글림(triglyme), 테트라글림(tetraglyme) 등이 있다. 특히, 유기용매는 고점도 용매와 저점도 용매로 구성되는 두 가지 이상의 혼합용액을 사용하는 것이 바람직하다.

리튬염은 격자에너지가 작아 해리도가 큰 것이 바람직하다. 리튬염의 예로는 LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiSCN, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂), 및 LiC(CF₃SO₂), 등이 있으며, 이들의 선택적 혼합물도 사용될 수 있다. 리튬염의 농도는 0.5M 내지 2M이 바람직하다.

상기 액체 전해질은 액체 전해질을 포함한 전체 전해질 총량에 대해 30 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 85 중량%로 첨가된다.

이러한 본 발명의 고체 전해질은 종래의 고분자 전해질에 비해 제조가 용이하고, 기계적, 열적, 전기화학적 안정성이 크며, 리튬이온의 전도가 액체상(liquid phase)을 통해 진행되기 때문에 이온 전도도가 높고, 활성화시키기 전까지는 수분이나 온도 등의 영향을 받지 않는다는 특징이 있다.

상기 다공성 구조의 제조방법을 더욱 상술하면 다음과 같다.

우선, 습식법은 흡수제와 고분자 결합제의 혼합, 혼합물의 용해, 캐스팅, 고분자 매트릭스의 다공화 및 건조, 활성화의 5 단계를 거쳐 다공성 구조를 갖는 고체 전해질을 제조한다.

먼저 입자 크기 40 μ m 이하의 분말상의 흡수제와 고분자 결합제를 밀폐된 용기에서 건식 혼합한다.

그러한 흡수제와 고분자 결합제의 혼합물을 고분자 결합제의 용매에 용해시킨다. 상기 혼합 용액의 고형분 함량(solid content)은 전체 총량에 대해 5 내지 50중량%가 바람직하며, 5중량% 이하일 경우 건조 후 전해질 막의 기계적 강도가 떨어지며, 50중량% 이상일 경우 고분자 결합제가 충분히 용해되지 않거나 혼합 용액의 점도가 매우 커지는 문제가 발생할 수 있다.

고분자 결합제의 용해를 원활히 하고 흡수제가 서로 뭉치는 것을 방지하기 위하여, 자석 교반기(magnetic stirrer)나 기계식 교반기(mechanical stirrer), 플레네티리 교반기(planetary mixer), 고속 분산기(high speed disperser) 등을 이용하여 교반할 수도 있다. 이 과정에서 흡수제가 서로 뭉치는 것을 방지하고 혼합도중 기포가 생기는 것을 방지하기 위하여 초음파 교반기를 이용할 수도 있다. 또한, 경우에 따라서는, 탈포(defoaming) 및 필터 과정을 거칠 수도 있다.

고분자 결합제가 완전히 용해되고 흡수제와 균일하게 혼합된 후 편평한 판, 예를 들면, 유리판이나 테프론 판에 붓고 일정한 두께가 되도록 도포하여 막 형태로 캐스팅한다. 이때 막의 두께는 10 내지 200 μ m로 조절하는 것이 바람직하다. 필름의 두께가 10 μ m 이하이면 기계적 강도가 떨어지며, 200 μ m 이상이면 이온 전도성이 감소하므로 바람직하지 못하다.

막 형태로 캐스팅한 후 고분자 매트릭스에 다공성을 도입하기 위하여, 캐스팅된 막을 고분자 결합제의 비용매가 들어있는 비용매조(nonsolvent pool)에 담겨 고분자 결합제의 용매를 추출해 낸다. 따라서, 상용성이 있는 용매 및 비용매 조합을 선택하는 것이 바람직하다. 비용매조에 담구는 시간은 용매와 비용매의 종류에 따라 1분 내지 1시간 정도가 바람직하다. 시간이 짧을 경우 충분한 다공성이 유도되지 못하며, 반대로 시간이 길 경우 생산성이 떨어지므로 바람직하지 못하다. 이때의 온도는 10 $^{\circ}$ C 내지 90 $^{\circ}$ C가 바람직하며 20 $^{\circ}$ C 내지 80 $^{\circ}$ C가 더욱 바람직하다. 온도가 낮을 경우 충분한 다공성이 유도되지 못하며, 온도가 너무 높을 경우 전해질 막의 기계적 강도가 떨어지므로 바람직하지 못하다. 대체로, 무기를 흡수제, 고분자 결합제 및 용매의 혼합 용액 중의 용매의 함량만큼의 다공성이 도입되는 것이 바람직하며, 이러한 조건으로 혼합용액의 조성과 온도 및 시간을 조절하는 것이 좋다.

용매의 추출이 끝나고 생성된 필름을 완전히 건조한 후 액체 전해질을 도입한다.

건식법은 흡수제와 고분자 결합제의 혼합, 첨가물(용매, 비용매, 기공 형성제, 적성제)의 첨가, 캐스팅 및 건조, 활성화의 4 단계를 거쳐 다공성 구조의 고체 전해질을 제조한다.

입자 크기 40 μ m 이하의 분말상의 흡수제와 고분자 결합제를 밀폐된 용기에서 건식 혼합한다. 그러한 흡수제와 고분자 결합제의 혼합물을 고분자 결합제의 용매에 용해시킨다. 고분자 결합제의 용해를 원활히 하고 흡수제가 서로 뭉치는 것을 방지하기 위하여, 자석 교반기나 기계식 교반기, 플레네티리 교반기, 고속 분산기 등을 이용하여 교반할 수도 있다. 이 과정에서 흡수제가 서로 뭉치는 것을 방지하고 혼합도중 기포가 생기는 것을 방지하기 위하여 초음파 교반기를 이용할 수도 있다. 또한, 경우에 따라서는, 탈포(defoaming) 및 필터 과정을 거칠 수도 있다.

고분자 결합제가 완전히 용해되고 흡수제와 균일하게 혼합된 후 고분자 결합제를 용해시키지 않는 용매, 즉 비용매를 고분자 결합제의 침전액 생성이 생기지 않는 범위내에서 첨가한다. 미세 다공성 구조를 원활히 생성하게 하기 위해 기공 형성제나 적성제 등을 첨가하는 것이 바람직하다. 이들 첨가물이 균일하게 혼합된 후 편평한 판, 예를 들면, 유리판이나 테프론 판에 붓고 일정한 두께가 되도록 조절하여 막 형태로 캐스팅한다. 이때 필름의 두께는 10 내지 200 μ m로 조절하는 것이 바람직하다. 필름의 두께가 10 μ m 이하이면 기계적 강도가 떨어지며, 200 μ m 이상이면 이온 전도성이 감소하므로 바람직하지 못하다.

막 형태로 캐스팅한 후 20 $^{\circ}$ C 내지 200 $^{\circ}$ C 에서 전해질 막을 완전히 건조시킨 뒤 액체 전해질을 도입한다.

습식법과 비교할 때, 건식법은 흡수제, 고분자 결합제 및 첨가물 등의 완전한 분산 또는 혼합을 이루기가 상대적으로 어렵다는 단점이 있다. 완전한 분산 또는 혼합이 이루어지지 않을 경우에는 기공 또는 흡수제가 고르게 분포되기 어렵고, 전해질 막 형태의 성형이 쉽지 않으며, 기계적 강도와 재현성이 떨어지게 된다. 즉, 기공 또는 흡수제가 고르게 분포되어 있지 않을 경우, 전지의 전해질로서 실제 사용될 때, 전지 반응이 불균일하게 편재된 상태로 진행되게 되고, 막 형태의 성형이 곤란하며, 기계적 강도가 떨어지므로, 공정상 제약 조건이 커진다는 사실이 확인되었다.

또한, 건식법에 있어서 기공형성을 위해 비용매를 첨가하게 되는데, 건식법의 원리상, 용매가 비용매보다 먼저 증발(건조)되어야만 기공이 형성될 수 있고 비용매가 먼저 증발되면 기공이 형성되지 않기 때문에, 일반적으로 비용매는 용매보다 비등점이 높거나 비휘발성이라는 조건이 필요하다. 따라서, 건식법에서는 비용매 등이 잔존할 가능성이 높다. 결국, 비등점이 높거나 비휘발성 비용매를 사용함으로써 건조과정에서 전해질 막으로부터 완전히 제거하기 어려울 수 있으며, 완전히 제거하기 위하여 별도의 방법(예를 들어, 알콜이나 에테르 등으로 추출하거나 건조온도를 충분히 높게 하는 방법 등)을 취하지 않을 수 없다. 또한, 상기 비용매가 화학적, 전기화학적 불안정할 수 있기 때문에, 전해질 막 내에 잔존

할 경우 부반응을 유도하거나, 전지의 충방전 과정에서 산화 또는 환원되어 전지의 용량 감소 또는 가스 발생 등 성능의 저하를 초래할 수 있다. 이러한 문제는 비용뿐만 아니라 기타 첨가물에 대해서도 마찬가지이다. 그러므로, 첨가물 등을 완전히 제거하여 흡수제와 고분자 결합제만의 전해질 막을 만들기 위해서는 제조 공정이 복잡해지고 재현성을 확보하기 어려운 가능성이 많다.

따라서, 습식법으로 전해질 막 또는 고체 전해질을 제조하는 것이 건식법으로 제조하는 것보다 바람직하다.

본 발명은 또한 상기 다공성 고체 전해질을 전해질로 사용한 이차전지, 특히 리튬 이차전지에 관한 것이다.

상기 전지의 조립 과정은, 전해질 막을 사이에 두고 별도로 제작된 양극 및 음극과 함께 라미네이션(lamination), 프레스싱(pressing) 등의 방법으로써 접합시키는 것을 말한다. 상기한 방법으로 전해질 막을 제조하면, 액체 전해질을 전지 조립이후에 첨가하게 되므로 공정에서 제습조건의 제약을 최소화할 수 있다. 또한, 액체 전해질을 흡수할 수 있는 자리가 이미 전해질 막을 제조하는 단계에서 만들어지며 가소제 등의 추출 과정이 필요없기 때문에, 공정을 단순화할 수 있어 제조단가를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 자동화가 용이하고 수율을 높일 수 있는 장점이 있다. 뿐만 아니라, 상기한 방법으로 전해질 막을 제조하면, 고분자 매트릭스가 본래 다공성 구조를 가지기 때문에 액체 전해질의 이동이 용이하므로 동일한 흡수제의 함량으로 고체 전해질의 리튬 이온 전도도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

본 발명의 고체 전해질을 사용한 이차전지의 제조방법의 일례를 들면, 우선 상기의 과정으로부터 얻어진 다공성 전해질 막을 가운데에 두고, 양극과 음극을 접합시켜서 전지를 구성한다. 다공성 전해질 막내에는 흡수제 분말이 포함되어 있으며, 다공성 구조를 가지고 있으므로 액체 전해질을 더욱 용이하게 함유할 수 있는 상태를 유지할 수 있다. 양극은 양극 집전체와 음극은 음극 집전체와 전기적으로 연결되어 있다. 이렇게 구성된 어셈블리에 액체 전해질을 흡수시키는 활성화 단계를 거치면 전지로 동작할 수 있는 상태가 된다.

양극 또는 음극의 제조과정을 설명하면 다음과 같다. 양극 또는 음극은 각각 전류 집전체(current collector)와 활물질 층으로 이루어져 있다. 활물질 층은 대체로 활물질(active material), 도전재(conducting material), 결합제(binding material) 등이 포함되어 있다. 이밖에 전지의 성능을 향상시킬 목적으로 각종 첨가제(additives)가 도입될 수 있다. 양극 또는 음극에 포함되는 집전체, 활물질, 도전재, 결합제 및 첨가제는 서로 동일한 것일 수도 있으며 목적에 따라서는 상이할 수도 있다.

전류 집전체는 양극 또는 음극에서 이루어지는 산화/환원 반응에서 발생하는 전자의 이동 경로를 제공하는 것이다. 전류 집전체는 대체로 그리드(grid), 박(foil), 펀칭포일(punching foil), 에칭포일(etching foil) 등이 사용되며, 전지의 성능이나 제조 공정에 맞추어 선택할 수 있다. 그리드를 사용할 경우에는 활물질 층의 두께를 늘릴 수 있으나 제조 공정이 까다로워질 수 있으며, 포일 등을 사용할 경우에는 전지 성능이 향상되며 제조 공정이 단순해질 수 있으나 활물질 층이 떨어지는 문제가 있을 수 있다. 집전체로서는 구리, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 스테인리스스틸, 탄소 등이 사용된다. 대체로, 양극용으로 알루미늄이, 음극용으로 구리가 사용되고 있다.

활물질은 전지의 충방전 반응(또는 산화/환원반응)이 실제로 일어나는 재료이며, 전지의 성능을 결정짓는 가장 중요한 요소이다. 또한 활물질 층내의 함유량이 가장 큰 성분이다. 양극 활물질로서는 전이금속(transition metal)의 산화물(oxide), 황화물(sulfide) 등이나 유기화합물, 고분자화합물 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 리튬코발트산화물(LiCoO₂), 리튬니켈산화물(LiNiO₂), 리튬니켈코발트산화물(LiNiCoO₂), 스피넬형 리튬망간산화물(LiMn₂O₄), 미산화망간(MnO₂) 등과 같은 산화물 또는 고분자 재료를 사용할 수 있다. 음극 활물질로서는 알칼리금속(alkali metal), 알칼리토금속(alkali earth metal) 등이나 탄소, 전이금속 산화물/황화물, 유기화합물, 고분자화합물 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 탄소재나 고분자 재료를 사용할 수 있다. 활물질은 전지의 성능이나 용도에 맞추어 선택하는 것이 좋다.

도전재는 양극 또는 음극에 도전성을 향상시킬 목적으로 첨가되는 재료이며, 일반적으로 사용되는 것은 탄소이다. 그 중 흑연(graphite), 코크스(cokes), 활성탄(activated carbon), 카본블랙(carbon black)이 바람직하며, 흑연과 카본블랙이 가장 바람직하다. 상기 군중에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 도전재가 사용될 수 있으며, 제조품이거나 천연물질이거나 어느 것을 사용하여도 무방하다. 도전재는 전극 재료의 총중량의 3 중량% 내지 약 15 중량%로 첨가되며, 도전재의 첨가량이 약 3 중량% 이하정도로 작아지는 경우에는 전기전도성이 떨어지므로 과전압이 발생하는 문제점이 있을 수 있고, 약 15 중량% 이상인 경우에는 단위부피당 에너지 밀도가 감소하고 도전재에 의한 부반응이 심화되는 문제점이 있다.

결합제는 활물질층의 결합을 강화하기 위해 첨가되는 것이며 대체로 고분자화합물이 사용된다. 고체 전해질 막을 제조할 때 이용되는 상기 고분자 화합물을 결합제로서도 사용할 수 있으며, 전해질 막의 고분자와 동일한 것이나 상용성(miscibility)이 있는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 결합제는 전극 재료의 총중량의 약 15 중량% 이하로 첨가된다. 결합제의 첨가량이 작을 경우에는 전극의 결합력이 떨어지는 문제점이 있을 수 있고, 약 15 중량% 이상인 경우에는 전극의 가공성과 다공성이 떨어지는 문제점이 있다.

첨가제는 전지 또는 전극의 성능을 향상시킬 목적으로 첨가하는 재료이며, 목적하는 성능이나 용도에 맞추어 다양하게 선택할 수 있다. 극판 내부 또는 집전체와의 결합력을 향상시키거나, 극판의 다공성 또는 비결정성을 유도하거나, 극판 구성재료의 분산도 또는 전극 제조 공정의 효율을 향상시키거나, 활물질의 과충전/과방전을 억제하거나, 부반응 생성물을 재결합(recombination) 또는 제거하거나, 또는 액체전해질 흡수력을 향상시키는 등 성능을 향상시키려는 목적으로 첨가하게 된다. 대체로 염(salt), 유/무기 화합물, 무기물, 고분자 화합물이 사용될 수 있으며, 상기 전해질 막에 첨가된 흡수제가 선택될 수 있다.

본 발명의 리튬 이차전지를 조금 더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

액체 전해질을 도입하는 단계를 거치지 않은 상기 방법으로 제조한 건조한 고체 상태의 다공성 전해질 막을, 이와는 별도로 제조된 양극 및 음극과 함께 전지의 형태로 조립한 뒤에 액체 전해질을 흡수시키는 활성화 단계를 거쳐 이차전지를 제조한다. 사용하기에 충분한 이온전도성을 가지는 고체 전해질이 되기 위해서는 액체 전해질을 흡수시키는 활성화 단계를 반드시 거쳐야 하는데, 활성화 단계를 거치면 전지로서 동작할 수 있는 상태가 된다. 활성화 단계를 거치지 않을 경우 상온 이온전도성이 매우 떨어지기 때문에 그 자체로서는 전해질로서 사용할 수 없다.

상기 전해질 막과 조합하게 될 양극 및/또는 음극의 제조과정은 다음과 같다. 양극 또는 음극 재료 각각의 혼합물을 슬러리로 만든 뒤, 캐스팅(casting), 코팅(coating), 스크린 프린팅(screen printing) 등의 방법으로 박막으로 성형한 뒤 프레스싱(pressing), 라미네이팅(laminating) 등의 방법으로 전류집전체와 결합시켜 제작하거나, 또는, 전류집전체위에 직접 성형하는 방법으로 제작한다.

상기의 방법으로 제작된 전극 위에, 흡수제, 고분자 결합제 및 용매로 구성된 고체 전해질 슬러리를 직접 캐스팅하여 전해질 막을 형성하는 방법을 택할 수도 있으며, 또는, 별도로 제작하여 라미네이팅 또는 프레스싱하여 구성할 수도 있다. 전자의 방법을 택할 경우, 전극과 전해질 막의 접합성을 향상시킬 수는 있으나, 전극과 전해질 막의 제작공정 조건이 일치하지 않을 경우나 공정중에 전극 또는 전해질 막이 오염되거나 그 성능이 손상되기 쉬울 경우에는 사용하기 어렵다. 더구나, 건조법에 의해 전해질 막을 제조할 경우, 다공성 구조를 도입하기 위해 사용되는 용매 또는 기공형성제에 의해 전극이 오염될 수 있으므로 그다지 유리하지 못하다. 또한, 용매 또는 기공형성제로서 특히 물 등이 사용될 경우 충분한 건조과정을 거치지 못하게 될 경우 전지 성능의 열화가 발생할 수 있으며, 완전한 건조 상태까지 도달하기에 많은 어려움이 있다. 그러나, 별도로 제작하여 조립하는 후자의 방법을 택할 경우, 전극과 전해질 막의 접합성이 약해질 수 있는 단점이 있기는 하지만, 성능 관리와 공정 설계 및 설비가 단순하다는 장점이 더욱 강하므로, 보다 바람직하다.

또한, 본 발명으로부터 제조되는 전해질 막은 흡수제가 포함되어 있으므로 순수한 전해질 막이나 젤 타입 전해질 막 또는 가소제가 첨가된 전해질 막에 비하여 기계적 강도가 크다는 장점을 지닌다. 따라서, 상기 프레스싱이나 라미네이팅 과정에서 형태 변화가 극히 적으며 재현성이 크기 때문에, 불량률이 적고 대량생산이 가능한 장점을 가지고 있다. 즉, 본 발명으로부터 제조되는 전해질 막은, 성능 관리와 공정 설계 및 설비면에서 유리한 프레스싱 또는 라미네이팅 방식에 더욱 적합한 특징을 가지고 있다고 할 수 있다.

이하, 실시예에서는 본 발명에 따른 고체 전해질 및 고체 전해질을 이용한 전지의 제조 방법을 상세히 설명한다. 우선적으로 고체 전해질의 제조 및 성능 조사를 실시하였으며, 이와 아울러 고체 전해질과 함께 양극, 음극을 조합하여 전지를 제작하고 그 성능을 조사하는 과정에 대해서도 기술하였다. 그러나 이들 실시예가 본 발명의 내용을 한정하는 것은 아니며, 본 발명의 기본 취지를 벗어나지 않는 범위 내에서 변형이 가능하다.

실시예 1 (습식법)

20ml 바이알(vial)에 흡수제와 PVdF 분말을 넣은 후 자석 교반기에서 5분 정도 건조 혼합하였다. 여기에 NMP 4ml를 첨가하여 결합제가 완전히 녹을 때까지 계속 교반하였다. 흡수제 입자가 서로 뭉치는 것을 방지하기 위해 교반 도중 30분 동안 초음파 교반을 행하였다. 상기 방법으로 만들어진 혼합액을 유리판 위에 100 μ m 정도의 두께가 되도록 코팅하였다. 코팅된 필름을 바로 용매조에 10분 정도 담근 다음 필름을 꺼내 40°C에서 1시간 정도 건조하였다. 상기의 방법으로 제조된 다공성 전해질 막을 액체 전해질 용액에 10분 정도 담궈 액체 전해질이 완전히 흡수된 다음 전후의 무게 변화를 측정하고, 교류 임피던스법을 이용하여 전도도를 측정하였다.

흡수제와 결합제의 종류, 한량비에 따른 다공성 고체 전해질의 특성과 전도도를 하기 표 1에 정리하였다. 다공성 전해질 막이 액체 전해질을 흡수하는 능력을 비교하기 위해서 다음과 같이 흡수도(sorption capacity, Δ_w)를 정의하였다.

$$\Delta_w = [\text{흡수된 액체 전해질의 양 (mg)}] / [\text{전해질 막의 무게 (mg)}]$$

[표 1]

실시예	흡수제		PVdF	비용매	액체 전해질	Δ_w	이온전도도 (mS/cm)	기계적 강도
	종류	g	g					
a	파라고나이트	0.13	0.28	H ₂ O	EC/DMC 1M LiPF ₆	7.0	2.1	우수
b	"	0.17	0.26	"	"	6.8	2.2	우수
c	"	0.72	0.24	"	EC/PC 1M LiPF ₆	6.9	1.9	우수
d	"	1.06	0.26	"	"	7.5	1.8	우수
e	"	1.51	0.26	"	EC/DMC 1M LiPF ₆	8.0	2.4	우수
f	"	2.00	0.26	"	"	8.5	2.5	우수
g	"	1.98	0.25	에탄올	"	5.1	1.0	우수
h	제올라이트	1.37	0.60	H ₂ O	"	7.2	1.9	우수
i	"	1.50	0.38	"	"	8.2	2.0	우수

j	"	1.65	0.29	"	"	8.0	2.4	우수
k	몬트모릴로나이트	1.34	0.58	"	"	8.0	2.8	우수
l	"	1.50	0.38	"	"	8.2	2.9	우수
m	다공성 실리카	1.35	0.59	"	"	8.5	2.4	우수
n	폴리프로필렌	1.35	0.60	"	"	7.0	1.9	우수
o	목질분	1.35	0.60	"	"	7.4	2.0	우수

실시예 2 (습식법)

20ml 바이알에 파라고나이트 분말과 결합제 분말을 넣은 후 자석 교반기에서 5분 정도 건식 혼합하였다. 여기에 NMP 4ml를 첨가하여 결합제가 완전히 녹을 때까지 계속 교반하였다. 흡수제 입자가 서로 뭉치는 것을 방지하기 위해 교반 도중 30분 동안 초음파 교반을 행하였다. 상기 방법으로 만들어진 혼합액을 유리판 위에 100 μ m 정도의 두께가 되도록 코팅하였다. 코팅된 필름을 바로 수조에 10분 정도 담근 다음 필름을 꺼내 40 $^{\circ}$ C에서 1시간 정도 건조하였다. 상기의 방법으로 제조된 다공성 전해질 막을 액체 전해질 용액에 10분 정도 담겨 액체 전해질이 완전히 흡수된 다음 전후의 무게 변화를 측정하고, 교류 임피던스법을 이용하여 전도도를 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

실시예	파라고나이트	결합제		액체 전해질	Δ_{w}	이온전도도 (mS/cm)	기계적 강도
	g	종류	g				
p	1.98	PVdF	0.24	EC/DMC 1M LiPF ₆	8.1	2.4	우수
q	2.00	P(VdF-HFP)	0.26	"	8.0	2.6	우수
r	1.95	PAN	0.25	"	7.8	2.2	우수
s	2.00	PU	0.26	"	8.9	2.9	우수
t	1.98	PVC	0.25	"	7.4	2.0	우수
u	2.00	P(VdF-HFP)	0.26	"	8.5	2.5	우수

실시예 3 (건식법, 비교실시예 1)

20ml 바이알(vial)에 파라고나이트 1.17g과 P(VdF-HFP) 0.5g을 넣은 후 자석 교반기에서 5분 정도 건식 혼합하였다. 여기에 아세톤 8g을 첨가하여 결합제가 완전히 녹을 때까지 계속 교반하였다. 흡수제 입자가 서로 뭉치는 것을 방지하기 위해 교반 도중 30분 동안 초음파 교반을 행하였다. 이 혼합액에 메틸렌클로라이드 0.9g, Triton X-100 0.1g, 이소프로판올 1.8g을 첨가하여 이들이 균일하게 혼합될 때까지 10분 정도 초음파 교반을 하였다. 상기 방법으로 만들어진 혼합액을 유리판 위에 100 μ m 정도의 두께가 되도록 코팅한 후 40 $^{\circ}$ C에서 2시간 정도 건조한 뒤 50 $^{\circ}$ C로 조절된 진공건조기에서 6시간 정도 더 건조하였다. 본 실시예는 상기 실시예 1 내지 3과 달리 다공성 구조를 만들기 위한 공정을 거치지 않은 것이다. 상기의 방법으로 제조된 전해질 막을 액체 전해질 용액에 10분 정도 담겨 액체 전해질이 완전히 흡수된 다음 전후의 무게 변화를 측정하여 계산한 Δ_{w} 값은 7.5 였으며, 교류 임피던스법을 이용하여 측정된 상온 이온 전도도는 2.0×10^{-3} S/cm 였다.

실시예 4 (비교실시예 2)

20ml 바이알에 파라고나이트 2g과 PVdF 0.26g을 넣은 후 자석 교반기에서 5분 정도 건식 혼합하였다. 여기에 NMP 4ml를 첨가하여 결합제가 완전히 녹을 때까지 계속 교반하였다. 흡수제 입자가 서로 뭉치는 것을 방지하기 위해 교반 도중 30분 동안 초음파 교반을 행하였다. 상기 방법으로 만들어진 혼합액을 유리판 위에 100 μ m 정도의 두께가 되도록 코팅한 후 상온에서 2시간 정도 건조하고 진공건조기에서 6시간 더 건조하였다. 이 때 진공건조기의 온도는 50 $^{\circ}$ C정도로 조절하였다. 본 실시예는 상기 실시예 1 내지 3과 달리 다공성 구조를 만들기 위한 공정을 거치지 않은 것이다. 상기의 방법으로 제조된 전해질 막을 액체 전해질 용액에 10분 정도 담겨 액체 전해질이 완전히 흡수된 다음 전후의 무게 변화를 측정하고, 교류 임피던스법을 이용하여 전도도를 측정하였다. 리튬이온 전도도는 상온에서 7.0×10^{-4} S/cm이었고, 고분자 전해질 막을 이용하여 전도도를 측정하였다.

실시예 5

다공성 고체 전해질의 전기화학적 안정성을 측정하기 위해서 스테인레스스틸(#304)을 작동전극으로 리튬금속을 반대전극과 기준전극으로 사용하여 선형전위주사법(linear sweep voltammetry)을 수행하였다. 전위 주사 범위는 개회로 전압에서부터 5.5V 까지였으며, 전위 주사 속도는 10 mV/sec 였다. 실시예 1-(f), 1-(j), 1-(l) 및 실시예 2-(s)의 방법으로 제조한 다공성 고체 전해질의 선형전위주사법 분석 결과를 도 1에 각각 A, B, C, D로 나타내었다.

실시예 6

고체 전해질을 사용하는 전지의 성능을 시험하기 위하여, 산화물 양극과 탄소 음극 및 분말형으로 알려진 고체 전해질로 이루어진 전지를 구성하여 충방전 테스트를 수행하였다. 구성된 전지는 적층 형태를 가지고 있으며, 양극, 전해질 막 및 음극을 라미네이팅하여 어셈블리를 만든 후 최종적으로 액체 전해질을 흡수시켰다. 가역용량을 두 시간에 충전하는 속도(C/2 rate)의 정전류를 전지 전압이 4.2 V가 될 때까지 인가하고, 다시 4.2 V 정전위를 인가하여 전류가 C/10 mA로 감소할 때까지 충전하였다. 그 다

음 2.5V 또는 2.75V 까지 두 시간 방전 속도의 전류로 방전하였다(C/2 rate). 상기 충전과 방전을 반복하여 각 충전회 회수에 따른 방전 용량의 변화를 관찰하였다. 전지 구성 및 테스트 결과를 하기 표 3에 정리하고 도 2에 도시하였다. 표 3에 개시되어 있는 바와 같이, 고체 전해질은 전해질 막에 액체 전해질을 흡수시킨 상태를 나타낸다. 또한, 실시예 4로부터 얻어진 고체 전해질은 상온 이온 전도도가 10^{-5} S/cm에 미치지 않았으므로 전지 테스트에 적용하지 않았다.

[표 3]

실시예	양극				음극				고체 전해질	도시
	활물질	도전재	결합제	첨가제	활물질	도전재	결합제	첨가제		
v	LiCoO ₂	카본 블랙	PVdF	파라고 나이트	그래파이트	카본 블랙	PVdF	파라고 나이트	실시예 1-(e)	도3-E
w	LiCoO ₂	카본 블랙	PVdF	제올라이트	그래파이트	카본 블랙	PVdF	제올라이트	실시예 1-(j)	도3-F
x	LiCoO ₂	카본 블랙	PVdF	제올라이트	그래파이트	카본 블랙	PVdF	제올라이트	실시예 1-(n)	도3-G
y	LiCoO ₂	카본 블랙	P(VdF-HFP)	제올라이트	그래파이트	카본 블랙	P(VdF-HFP)	제올라이트	실시예 3	도3-H
z	LiMnO ₂	카본 블랙	P(VdF-HFP)	파라고 나이트	그래파이트	카본 블랙	P(VdF-HFP)	파라고 나이트	실시예 2-(q)	도3-I

도 2는, 각각의 실시예에 대해서, 전지의 충전/방전 테스트를 반복함에 따라 얻어지는 각 방전용량을 1회분의 방전용량에 대비하여 도시한 것이다. 상기 전지 테스트의 결과를 볼 때, 무기를 흡수제로부터 얻어진 고체 전해질을 사용한 경우(실시예 6-v, w, z)가 고분자와 같은 유기물 함유 흡수제 고체 전해질을 사용하는 경우(실시예 6-x)보다 성능이 우수함을 알 수 있다. 더욱이, 본 발명의 습식법(실시예 1, 2)으로부터 얻어진 고체 전해질을 사용한 경우(실시예 6-v, w, z)가 건식법(실시예 3)으로부터 얻어진 고체 전해질을 사용한 경우(실시예 6-y)보다 우수한 성능을 보임을 알 수 있다. 즉, 전해질 막 또는 고체 전해질 자체만으로는 성능(이온전도도, 기계적 강도 등) 차이가 크게 나타나지 않는다고 하더라도, 실제 전지 적용의 결과에서는 무기를 흡수제를 사용하고 습식법을 따라 제조된 것이 전체 전지 성능(충방전 성능 등)에 더욱 우수한 효과를 미치고 있다는 사실을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 미세 다공성 고체 전해질은 기계적 강도가 우수하여 박막의 필름형태로 성형이 가능하고, 고분자 매트릭스에 도입된 미세 다공성 구조와 흡수제가 액체 전해질을 원활히 함유하며 리튬 이온의 이동에 제약이 없기 때문에 액체 전해질에 상응하는 높은 이온 전도도를 가지며, 일반적인 젤 형태의 고분자 전해질과 달리 미량의 수분에 의해서도 분해되는 리튬염이 전해질 막을 제조하는 과정에서 도입되지 않기 때문에 특별한 제습 환경이 필요하지 않고, 흡수제가 전기화학적으로 안정하므로 넓은 전위창을 가지며, 전해질 제조 공정이 단순하기 때문에 대량생산을 위한 자동화가 용이하다는 특징을 갖는다. 또한, 양극이나 음극과의 접착력이 뛰어나며 액체 전해질의 도입에 의한 부피변화가 적기 때문에 전해질과 전극 사이의 계면 저항을 최소화시킬 수 있으므로, 리튬 2차 전지용 전해질로 사용하기에 적합하다. 특히, 무기를 흡수제를 함유한 고체 전해질은 유기물 흡수제를 함유한 고체 전해질에 비해 흡수제 자체의 기계적, 열적, 전기화학적 안정성이 우수하여 전지의 반복적 충전/방전 과정에서 방전용량의 감소가 더욱 작으며, 전해질에 다공성 구조를 도입함에 있어서, 건식법에 의한 경우보다 습식법에 의한 경우가 공정이 효율적이고 안정적이며 생산된 전지 역시 상기한 바와 같이 방전용량의 감소가 작게 나타나는 등 성능이 우수하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

40 μ m 이하의 입경을 가지며 액체 전해질을 포함하지 않는 건조 상태 전해질 막의 총중량을 기준으로 30 내지 95 중량%로 첨가되는 무기물 흡수제를 함유하고 있고 미세 다공성 구조로 되어 있는 10 내지 200 μ m 두께의 전해질 막과, 액체 전해질을 포함한 전체 전해질 총중량에 대해 30 내지 90 중량%로 포함되는 이온 전도성 액체 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질.

청구항 2

제 1항에 있어서, 무기물 흡수제와 고분자 결합제의 혼합물을 고분자 결합제의 용매에 용해시킨 후, 이를 막의 형태로 캐스팅한 뒤, 상기 용매를 고분자 결합제의 비용매로 교환하고 건조하는 습식법에 의해 제조하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 전해질 막에 이온전도성 액체 전해질을 흡수시키는 활성화 과정을 거쳐

제조하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 무기물 흡수제는 점토, 파라고나이트, 몬토모리로나이트, 운모 등의 팔로 실리케이트 구조를 갖는 광물 입자; 제올라이트, 다공성 실리카, 다공성 알루미늄 등의 합성 산화물 입자; 및 산화를 재질로서 2 내지 30 nm의 기공 직경을 갖는 메조포러스 분자체로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고.

상기 이온 전도성 액체 전해질은, 에틸렌카보네이트, 프로판렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 감마-부티로락톤, 1,3-디옥센, 테트라하드로푸란, 2-메틸테트라하드로푸란, 디메틸술폰, 술포란, N,N-디메틸포름아미드, 디글림, 트리글림 및 테트라글림으로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물로 이루어진 유기용매에, LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSCN , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 리튬염을 0.5 내지 2M 농도로 용해시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질.

청구항 5

제 2항에 있어서, 상기 고분자 결합제가, 폴리비닐리덴플로라이드, 비닐리덴플로라이드와 헥사플로프로필렌의 공중합체, 비닐리덴플로라이드와 무수말레익산의 공중합체, 폴리비닐클로라이드, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리메타아크릴레이트, 셀룰로즈 트리아세테이트, 폴리우레탄, 폴리술폰, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이소부틸렌, 폴리부틸디엔, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리비닐포름알, 아크릴로니트릴부틸디엔 고무, 에틸렌프로필렌디엔 단량체, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리티메틸실록산, 폴리카보네이트 및 실리콘 고분자로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이거나 이들의 공중합체인 것을 특징으로 하며;

상기 고분자 결합제의 용매가 N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아마이드, 테트라하드로푸란, 아세트니트릴, 시클로헥산온, 클로로포름, 디클로로메탄, 헥사메틸포스포아마이드, 디메틸술폰, 아세톤 및 디옥센으로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고;

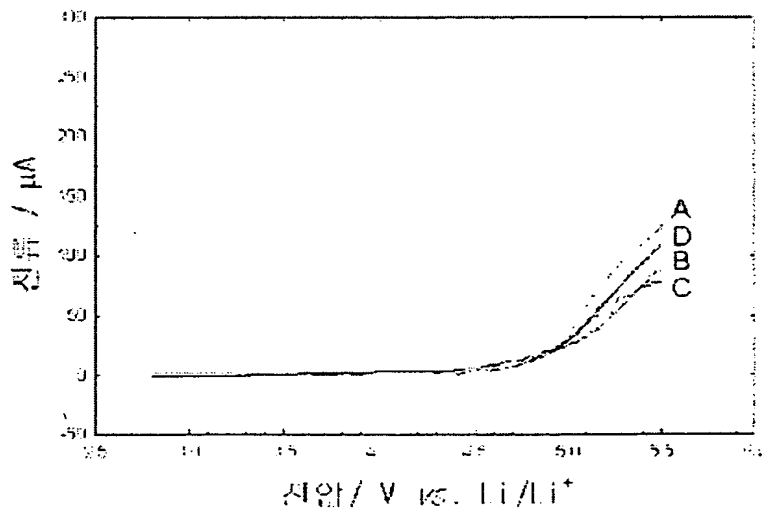
상기 고분자 결합제의 용매는 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 아세톤, 디클로로메탄, 에틸아세테이트, 부탄올, 펜탄올, 헥산올 및 에테르로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질.

청구항 6

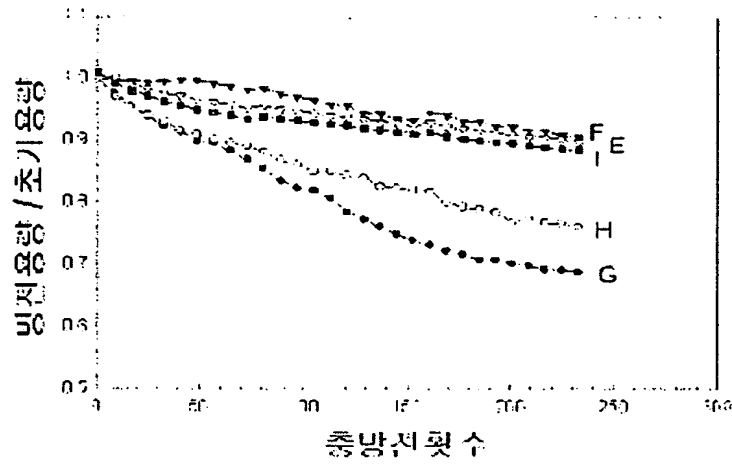
흡수제와 고분자 결합제의 혼합물을 고분자 결합제의 용매에 용해시킨 후, 이를 막의 형태로 캐스팅한 뒤, 상기 용매를 고분자 결합제의 용매로 교환한 후, 이를 건조하여, 흡수제를 함유하고 있는 미세 다공성 전해질 막을 형성하고, 이와는 별도로 제작된 양극 및 음극과 함께 전지의 형태로 조립한 후에 이온 전도성 액체 전해질을 흡수시켜 제조한 리튬 이차전지.

도면

도면1



도 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.